**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

MARCELO RIZZO PITON

Síntese e caracterização do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ nanoestruturado

São Carlos

2014

MARCELO RIZZO PITON

Síntese e caracterização do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ nanoestruturado

Versão Corrigida
(Original na unidade)

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

São Carlos

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

R681s Rizzo Piton, Marcelo
Síntese e Caracterização do Composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$
nanoestruturado / Marcelo Rizzo Piton; orientador
Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2014.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização
e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
2014.

1. SrTiO_3 . 2. Precursores Polimericos. 3. Manganês.
4. Fotoluminescência . 5. XANES. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **MARCELO RIZZO PITON**.

Título da dissertação: "Síntese e caracterização do composto SrTi1-XMnxO3 nanoestruturado".

Data da defesa: 24/11/2014

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Valmor Roberto Mastelaro** (Orientador)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Resultado:

APROVADO

Prof. Dr. **Elson Longo da Silva**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **Paulo Noronha Lisboa Filho**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Bauru)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antônio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

*Dedico este trabalho aos meus pais Osvaldo e Elza e à todos envolvidos de alguma
maneira.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro, pela orientação e confiança depositada para a elaboração deste trabalho de pesquisa, e pela oportunidade de participar e colaborar de alguma maneira com as pesquisas realizadas no Grupo de Crescimento de Materiais Cerâmicos (CCMC).

À Dr. Maria Inês Bernardi do CCMC, pela paciência e ensinamentos durante os processos de síntese e pelas medidas de difração de Raios-X.

Aos demais técnicos do CCMC, Cássio, Luís, Geraldo, Manoel e Wagner, pela ajuda e suporte nas medidas de difração de Raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica e manutenção e uso dos fornos.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li do Grupo de Fotônica da USP pelas medidas de fotoluminescência.

Ao grupo LIEC – UFSCar e ao técnico Rorivaldo pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela infraestrutura fornecida para a realização das medidas de espectroscopia de absorção de Raios-X.

À CAPES e ao CNPQ pelo suporte financeiro.

Aos colegas do grupo CCMC pela amizade e pelos conselhos: Alessandro, Pedro Ivo, Carlos, Rafael, Thiago, Hércules, Sergio, Luis Fernando, João Elias entre todos os outros.

Finalmente também agradeço aos colegas e amigos de São Carlos e Jaú, externos ao ambiente de trabalho, porem serem presentes nas horas alegres e nas difíceis.

RESUMO

PITON, M. R. **Síntese e caracterização do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ nanoestruturado**. 74p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Amostras nanoestruturadas do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (STM) com $x = 0\%$, 0.5% , 1% , 2.5% , 5% e 10% na forma de pó foram sintetizadas através do método dos precursores poliméricos. As propriedades térmicas, estruturais e ópticas das amostras STM calcinadas em diferentes temperaturas foram analisadas a temperatura ambiente através de técnicas de análise térmica, difração de raios-x, espectroscopia de absorção de raios-x e fotoluminescência. Os resultados obtidos através das técnicas de análise térmica mostraram que o íon manganês causa um efeito retardante, aumentando a temperatura onde ocorre o início da cristalização. Os resultados de DRX mostraram que no limite de solubilidade estudado, o íon manganês foi incorporado em solução sólida no sítio B na rede do SrTiO_3 (ST), assumindo estados de oxidação entre $+3,4$ e $+3,7$, indicando que ocorre a criação de defeitos para compensação de cargas, mantendo a neutralidade elétrica do material. A análise dos espectros de fotoluminescência das amostras STM amorfas mostrou que o aumento da quantidade de manganês até 1% leva a um aumento da intensidade fotoluminescente em relação a amostra SrTiO_3 . Entretanto, a adição de manganês acima desta quantidade leva a uma diminuição pronunciada da intensidade fotoluminescente. Nas amostras amorfas não foi observada uma variação significativa da ordem local ao redor dos átomos de titânio bem como no estado de oxidação dos átomos de manganês à medida que a quantidade de manganês aumenta. Desta forma, a variação da intensidade fotoluminescente não pôde ser atribuída a estes fatores. O aumento da temperatura de calcinação leva a uma diminuição significativa da intensidade fotoluminescente. Uma análise dos espectros XANES medidos na borda K do titânio destas amostras mostrou que ocorre uma maior ordenação dos átomos de Ti nos octaedros de oxigênio $[\text{TiO}_6]$ a medida que a temperatura de calcinação aumenta, ou seja, a medida que aumenta o grau de cristalinidade das amostras.

Palavras chave: SrTiO_3 , Precursores poliméricos, Manganês, Fotoluminescência, XANES.

ABSTRACT

PITON, M. R. **Synthesis and characterization of nanostructured $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ compound**. 74p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Nanostructured $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (STM) powder samples with $x = 0\%$, 0.5% , 1% , 2.5% , 5% and 10% were synthesized by the polymeric precursors method. The thermal, structural and optical properties of STM samples heat-treated at different temperatures were analyzed by thermal analysis, X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and photoluminescence techniques. The thermal analysis results have shown that manganese ion causes a retarding effect, increasing the onset of the crystallization temperature. The XRD results showed that manganese ion is incorporated in a solid solution in the B site of the SrTiO_3 (ST) network for the range of solubility studied, with oxidation states between $+3.4$ and $+3.7$, indicating the creation of charge compensation defects, keeping the material's electrical neutrality. The analysis of the photoluminescence (PL) spectra of the STM amorphous samples showed that the PL intensity increases when the amount of manganese is up to 1% . However, higher manganese concentrations leads to a pronounced decrease of the photoluminescence intensity. The amorphous samples showed no significant change of the local order around the titanium atoms, observed as well as in the oxidation state of the manganese atoms as the amount of manganese increases. Thus, the variation of the photoluminescence intensity cannot be explained by these factors. Increasing the calcination temperature leads to a significant decrease of the photoluminescence intensity. An analysis of the XANES spectra measured at the titanium K edge of these samples showed that as the calcination temperature increases, i. e., as it increases the degree of crystallinity, the ordering of the Ti atoms in the oxygen octahedra TiO_6 of the samples increases.

Keywords: SrTiO_3 , polymeric precursor method, manganese, photoluminescence, XANES.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina cubica do tipo perovskita (FERNANDES, 2012)	24
Figura 2: Representação esquemática das etapas de síntese através do método dos precursores poliméricos (CUSHING; KOLESNICHENKO; CONNOR, 2004)	26
Figura 3: Esquema do processo de formação da fase SrTiO_3 através do método dos precursores poliméricos (FERNANDES, 2012)	33
Figura 4: fluxograma ilustrando as etapas da síntese do composto STM através do método dos precursores poliméricos	37
Figura 5: Espectro de absorção de raios-x na borda K do átomo de Selênio e as transições eletrônicas envolvidas nas diferentes regiões do espectro (FERNANDES, 2012).....	41
Figura 6: Curvas de TG das amostras STM.	45
Figura 7: Curvas de DTG das amostras precursoras amorfas de STM na forma de pó.	47
Figura 8: Curvas de DTA das amostras STM na forma de pó.	49
Figura 9: Difrátogramas de raios-X das amostras STM na forma de pó obtidas em diferentes temperaturas de calcinação (a) $x=0\%$, (b) $x=0.5\%$, (c) $x=1\%$, (d) $x=2.5\%$, (e) $x=5\%$, (f) $x=10\%$, (g) $x=0.5\%$ (N) e (h) $x=2.5\%$ (N)	52
Figura 10: Difrátogramas de raios-X das amostras STM na forma de pó calcinadas a 700°C por 1h.....	53
Figura 11: Variação do parâmetro de rede e do tamanho médio de cristalito das amostras STM na forma de pó tratadas a 700°C durante 1h.....	55
Figura 12: Imagem FEG da amostra STM $x = 0.5\%$ na forma de pó tratada termicamente a 550°C por 1h.....	56
Figura 13: Imagem FEG da amostra STM $x=0.5\%$ na forma de pó tratada termicamente em atmosfera inerte (N_2) seguida de um tratamento em uma atmosfera rica em O_2	57
Figura 14: (a) Espectro XANES e (b) região da pré-borda das amostras SrTiO_3 submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.	59
Figura 15: (a) Espectro XANES e (b) região da pré-borda da amostra $x=5\%$ submetida a diferentes temperaturas de calcinação.	59
Figura 16: (a) Espectro XANES e (b) região da pré-borda da amostra $x=10\%$ submetida a diferentes temperaturas de calcinação.....	60
Figura 17: (a) Espectro XANES e (b) região da pré borda das amostras STM $x=0\%$, 5% e 10% tratadas termicamente a 700°C por 1h.....	60

Figura 18: (a) Espectro XANES e (b) região da pré-borda das amostras STM $x = 0\%$, 5% e 10% calcinadas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h.	61
Figura 19: Espectros XANES na borda K do Mn das amostras STM contendo $x=1\%$, 2.5% , 5% e 10% de Mn tratadas termicamente a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h	62
Figura 20: Variação do estado de oxidação dos íons Mn das amostras STM com $x=1\%$, 2.5% , 5% e 10% . Na figura são também apresentados os estados de oxidação das amostras utilizadas como referência.	63
Figura 21: Intensidade fotoluminescente das amostras STM com (a) $x = 0\%$, (b) $x = 0.5\%$, (c) $x = 1\%$, (d) $x = 2.5\%$, (e) $x = 5\%$, (f) $x = 10\%$, (g) $x = 0.5\%$ (nitrato) e (h) $x = 2.5\%$ (nitrato) calcinadas em diferentes temperaturas.	66
Figura 22: Intensidade fotoluminescente das amostras STM com $x = 0\%$, 0.5% , 1% , 2.5% , 5% e 10% tratadas termicamente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição dos reagentes utilizados na síntese das amostras STM na forma de pó.....	34
Tabela 2: Percentual de perda de massa entre a temperatura ambiente e T_f e temperatura na qual não ocorre mais perda de massa nas amostras STM na forma de pó. * Amostra preparada utilizando nitrato de estrôncio	45
Tabela 3: Percentual de perda de massa em cada evento térmico das amostras STM na forma de pó obtidos a partir das Figuras 6 e 7. * Amostras sintetizadas utilizando nitrato de estrôncio.	48
Tabela 4: Parâmetro de rede e tamanho de cristalito das amostras STM na forma de pó calcinadas a 700 °C por 1h. * Amostras sintetizadas utilizando nitrato de estrôncio.	54
Tabela 5: Estado de oxidação dos íons Mn nas amostras STM em função da quantidade de íons Mn adicionada a fase SrTiO_3	63

SUMÁRIO

1. Introdução	21
2.1 – A estrutura perovskita	24
2.2 - O composto titanato de estrôncio – SrTiO_3	25
2.3 - O sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (STM)	27
2.4- Propriedade fotoluminescente do composto SrTiO_3 puro e dopado	28
3.1- Método dos Precursores Poliméricos.....	31
3.1.1- Síntese do composto SrTiO_3	32
3.1.2- Síntese das amostras de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ na forma de pó.....	33
3.1.2.1 - Preparação do citrato de titânio.....	34
3.1.2.2 - Gravimetria do citrato de titânio.....	35
3.1.3- Síntese da resina e do pó precursor do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	35
3.2- Técnicas de Caracterização utilizadas na realização deste trabalho	38
3.2.1- Análise Térmica – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	38
3.2.2- Difração de raios-x (DRX).....	38
3.2.3- Medidas de Fotoluminescência (PL).....	40
3.2.4- Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)	40
3.2.5 - Caracterização Microestrutural – Microscopia Eletrônica de Varredura	42
4. Resultados e Discussão.....	44
4.1 Propriedades Térmicas.....	44
4.1.1 – Termogravimetria (TG).....	44
4.1.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)	48
4.2 – Propriedades Estruturais	50
4.2.1 – Difração de Raios – X.....	50
4.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura	56
4.2.3 – Espectroscopia de absorção de raios – X (XAS)	58
4.3 – Propriedades Ópticas	64
4.3.1 - Fotoluminescência	64
REFERÊNCIAS	71

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Compostos cerâmicos com estrutura perovskita têm sido extensivamente estudados, principalmente os óxidos policatiônicos de estrutura ABO_3 ($A = \text{Sr, Ba, Pb, Ca}$ e $B = \text{Ti, Zr}$) (SILVA, 2009). Estes compostos apresentam propriedades de grande interesse como fotoluminescência, ferroeletricidade e piezoeletricidade (GRACIA et al., 2010; FERNANDES, 2012), podendo assim serem aplicados como capacitores, fotoeletrodos, memórias ferroelétricas e sensores de gás (MEYER; WASER, 2004). Dentre os compostos óxidos que apresentam estrutura perovskita do tipo ABO_3 , o composto titanato de estrôncio, SrTiO_3 (ST), tem recebido grande atenção devido às suas excelentes propriedades físicas e químicas e a possibilidade de incorporar diferentes tipos de íons nos sítios A ou B (HU et al., 2005).

É bem estabelecido que o processo de síntese através do método de reação de estado sólido requer altas temperaturas para o processo de calcinação e sinterização, levando a obtenção de pós cerâmicos que podem apresentar um certo grau de não homogeneidade química bem como grãos (no caso de amostras sinterizadas) de dimensão micrométrica e com larga dispersão de tamanho (LEITE et al., 1995).

Estudos sobre a diminuição do tamanho das partículas de uma escala micrométrica para nanométrica mostraram que um mesmo material pode apresentar propriedades diferenciadas ou mesmo novas propriedades (HENCH; WEST, 1990). O método dos precursores poliméricos, derivado do método de Pechini, tem sido extensivamente utilizado na síntese de uma grande variedade de materiais óxidos nanoestruturados de estrutura perovskita, particularmente a fase ST (ZANETTI et al., 1997; KAKIHANA et al., 1998; ORHAN et al., 2004; LONGO et al., 2008; SILVA et al., 2011).

Dentre as propriedades que tem sido extensivamente exploradas no composto ST, encontra-se a fotoluminescência (GRABNER, 1969; PIZANI et al., 2000, 2002; PINHEIRO et al., 2003; GRACIA et al., 2010; SILVA et al., 2011). Esta propriedade foi também estudada no composto ST contendo elementos dopantes como alumínio, ítrio, cromo, vanádio e nióbio (SOLEDADE, 2003).

Neste trabalho, o íon manganês (Mn^{4+}) foi escolhido como elemento substituinte no sítio do titânio da fase SrTiO_3 , formando o sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (STM). A escolha deste íon deve-se a possibilidade do mesmo poder apresentar diferentes

estados de oxidação. O objetivo deste projeto de mestrado é verificar o efeito da adição do íon manganês nas propriedades estruturais, térmicas, microestruturais e ópticas do composto SrTiO_3 nanoestruturado sintetizado através do método dos precursores poliméricos.

Esta dissertação de mestrado está assim dividida: o capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica das propriedades físicas e químicas do composto SrTiO_3 puro e contendo de íons de metal de transição no sítio do titânio. Em seguida, no capítulo 3, é apresentada a metodologia de síntese dos materiais e as técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho. O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões e finalmente, o capítulo 5 apresenta as conclusões.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1 – A estrutura perovskita

Os compostos cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita têm atraído a atenção de inúmeros pesquisadores por apresentar uma estrutura cristalina relativamente simples e desta forma, permitir a adição de diferentes tipos de átomos em sua estrutura. Devido a estas características estruturais, estes compostos podem apresentar propriedades elétricas e magnéticas (CHOUDHURY et al., 2011), piezoelétricas e óticas (GRACIA et al., 2010), possibilitando sua aplicação em diferentes tipos de dispositivos.(VERMA et al., 2009).

Os materiais com estrutura perovskita mais simples podem ser representados pela fórmula química ABX_3 onde A e B são cátions com diferentes valências e X pode ser um oxigênio ou flúor ou cloro. Como pode ser observado na Figura 1, na estrutura perovskita cubica ideal, o cátion A (Na^{1+} , K^{1+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) ocupa o vértice do cubo e tem como primeiros vizinhos 12 ânions X (O^{2-} , F^{1-} , Cl^{1-}) equidistantes, que ocupam posições centrais nas faces do cubo, enquanto o cátion B (ex.: Ti^{4+} , Mn^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+}) ocupa o sitio octaedral formado por 6 átomos X (LI; SOH; WU, 2004; VERMA, 2009). Muitas das propriedades físicas dos compostos com estrutura do tipo perovskita ocorrem devido a distorções da estrutura cubica ideal (SOUZA et al., 2005).

Figura 1: Estrutura cristalina cubica do tipo perovskita (FERNANDES, 2012)

A geometria da estrutura perovskita depende da composição química, temperatura, pressão e, em alguns casos, até mesmo do campo elétrico aplicado (VERMA et al., 2009), podendo apresentar uma estrutura cristalina com simetria tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica (MESQUITA, 2011).

A flexibilidade de acomodação de elementos em baixa ou alta concentração na estrutura perovskita, tanto no sítio A quanto no sítio B, é um fator de interesse no estudo de materiais de estrutura perovskita com fórmula química ABO_3 , podendo dar origem a soluções sólidas do tipo $A_{1-x}C_xBO_3$ (SOUZA et al., 2005) e $AB_{1-x}C_xO_3$ (SILVA et al., 2009; FERNANDES, 2012; PELISSARI, 2012), onde C pode ser um elemento de valência igual ou diferente da de A e B.

2.2 - O composto titanato de estrôncio – $SrTiO_3$

As propriedades físicas e químicas do composto $SrTiO_3$ (ST) têm sido extensivamente estudadas (KOONCE, 1967; BÄUERLE; LEHRKANZEL, 1978; ORHAN et al., 2004; GRACIA et al., 2010; ZHOU; SHI; LI, 2011; da SILVA, et al., 2012). Na cela unitária cubica do tipo perovskita, os cátions Sr^{2+} ocupam os vértices do cubo (número de coordenação 12), os ânions O^{2-} encontram-se no centro das faces do cubo, formando uma rede de octaedros de oxigênios ligados entre si pelos vértices, enquanto que os cátions Ti^{4+} são acomodados no sítio octaedral no centro do cubo (número de coordenação 6).

Convencionalmente, a síntese do composto ST tem sido realizada através do método de reação de estado sólido utilizando como materiais precursores o carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) e o dióxido de titânio (TiO_2) em temperaturas superiores a 1000 °C (KAKIHANA et al., 1998). Esta rota de síntese do composto ST não permitiu um bom controle e reprodutibilidade das propriedades desejadas para o composto, levando a utilização de novos processos de síntese que utilizam mais baixas temperaturas, reduzindo assim o custo energético bem como possibilitando a obtenção de materiais com melhor controle estequiométrico e microestrutural.

O método dos precursores poliméricos, baseado no método Pechini (1967), vem sendo bastante explorado na síntese de óxidos policatiônicos, como do composto ST. Esse método consiste na complexação de um cátion metálico devido a um agente quelante, seguida de uma reação de poliesterificação, de forma a promover a

polimerização do composto, garantindo a distribuição homogênea dos cátions metálicos na resina formada (SILVA, 2009) (Figura 2). As vantagens do método dos precursores poliméricos são a versatilidade e relativa simplicidade de sintetizar óxidos de considerável complexidade, boa homogeneidade química proporcionada no controle da estequiometria das amostras e sobretudo, na possibilidade de obter materiais nanoestruturados na forma de pó ou filmes finos. As principais desvantagens apresentadas por este método são a grande quantidade de perda de massa e na formação de partículas fortemente aglomeradas durante o processo de decomposição térmica (calcinação) (CUSHING; KOLESNICHENKO; CONNOR, 2004).

Figura 2: Representação esquemática das etapas de síntese através do método dos precursores poliméricos (CUSHING; KOLESNICHENKO; CONNOR, 2004)

Em sua forma estequiométrica, o composto ST cristalino possui energia de gap ótico de aproximadamente 3,2 eV, sendo considerado um semicondutor de banda larga (PONTES et al., 2002). A criação de vacâncias de oxigênio (V_{O}) na sua estrutura pode levar ao surgimento de propriedades condutoras ou até mesmo supercondutoras em baixas temperaturas (ELLIOT et al., 1965).

Uma vacância de oxigênio na rede do ST implica em dois elétrons excedentes na estrutura cristalina, definindo a vacância como um defeito doador de elétrons, levando o ST a passar de isolante para semiconductor (FERNANDES, 2012). A introdução de vacâncias dessa maneira pode até mesmo fazer com que o ST semiconductor torne-se um condutor metálico, mesmo para baixas concentrações de vacâncias de oxigênio de 0,03% (HWANG, 2005).

2.3 - O sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (STM)

Um dos mecanismos de criação de defeitos na rede do ST é a adição de íons doadores ou receptores, responsáveis respectivamente por introduzir ou retirar elétrons da rede do material (RODRIGUES et al., 1999). Diferentes estudos têm sido realizados sobre a adição de dopantes na rede do ST tanto no sítio A (Sr) (SOUZA et al., 2005) como no sítio B (Ti) (SOLEDADE, 2003; SILVA et al., 2009; FERNANDES, 2012) mostrando que os íons substitucionais alteram ou promovem diferentes propriedades estruturais (LONGO et al., 2008), óticas (SOLEDADE, 2003), térmicas (SILVA et al., 2009) e elétricas do composto ST (TKACH; VILARINHO; KHOLKIN, 2005).

Diferentes estudos teóricos e experimentais reportam a adição do íon manganês como impureza substitucional tanto no sítio A ou B na rede do SrTiO_3 (TKACH; VILARINHO; KHOLKIN, 2005; SHVARTSMAN et al., 2008; KLEEMANN et al., 2008; LEBEDEV et al., 2009; KUYATKOVSKII, 2011; YANG et al., 2012).

Em relação às propriedades estruturais, foi determinado um limite de concentração da adição de manganês de 2% no sítio A (Sr) e de 15% no sítio B (Ti) (TKACH; VILARINHO; KHOLKIN, 2005). Foi também observado que a adição do Mn causa uma estabilidade térmica das propriedades dielétricas do ST apenas quando a substituição ocorre no sítio B, eliminando a ferroeletricidade do material através da quebra das interações Ti-Ti a longo alcance, devido à menor polarizabilidade do Mn^{4+} em relação ao Ti^{4+} (TKACH; VILARINHO; KHOLKIN, 2005).

2.4- Propriedade fotoluminescente do composto SrTiO_3 puro e dopado

Kan e colaboradores (KAN et al., 2005) estudaram o efeito da irradiação de íons de Ar^+ sobre a superfície (~20 nm) de monocristais de SrTiO_3 a fim de gerar vacâncias de oxigênio sobre a superfície da amostra. Foram observadas bandas de emissão fotoluminescente largas na região do azul, geradas pela recombinação elétron-buraco nas vacâncias de oxigênio.

A propriedade de fotoluminescência (PL) a temperatura ambiente no composto ST foi objeto de trabalhos teóricos e experimentais nos últimos anos. Pizani e colaboradores (PIZANI et al., 2000) observaram a existência da PL a temperatura ambiente em compostos ATiO_3 no estado amorfo preparados através do método dos precursores poliméricos. Posteriormente, (PIZANI et al., 2002) apresentaram um modelo teórico para explicar a fotoluminescência nos compostos óxidos de estrutura perovskita no estado amorfo, baseado na existência de estados eletrônicos na região do *band-gap* do material, originados a partir de uma desordem na estrutural local.

Estudos sobre a fotoluminescência do ST amorfo dopado com íons aceitadores ou doadores (SOLEDADE, 2003) mostraram que os íons não geram novos centros luminescentes no material, mas criam novos estados eletrônicos que agem positivamente ou negativamente na intensidade PL.

Outra maneira de alterar a intensidade PL foi reportada por Silva e colaboradores (SILVA et al., 2011). Neste trabalho, foi observado um aumento na intensidade PL de amostras de ST na forma de pó, obtidas através do método dos precursores poliméricos e tratadas termicamente em atmosfera contendo N_2 e O_2 . Foi ressaltado que esse procedimento resulta em nanopartículas esféricas de aproximadamente 11 nm de diâmetro e com menor grau de aglomeração, quando comparadas à tratamentos térmicos convencionais, atuando positivamente na intensidade PL.

Em um trabalho combinando dados experimentais e teóricos, Orhan e colaboradores (ORHAN et al., 2004) concluíram que a emissão PL no composto ST amorfo ocorre devido a presença de átomos de titânio pentacoordenados $[\text{TiO}_5]$, formados devido à deslocamentos do átomo de Ti de sua posição centrossimétrica dos octaedros de oxigênios $[\text{TiO}_6]$. Medidas do espectro XANES de filmes finos de

SrTiO_3 no estado amorfo confirmaram a coexistência de unidades estruturais do tipo $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ (ORHAN et al., 2004).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo, serão apresentados inicialmente os processos e as etapas da síntese do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ nanoestruturado através do método dos precursores poliméricos. Em seguida, serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

3.1- Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos vem sendo utilizado com sucesso na síntese de uma larga gama de compostos óxidos policatiônicos resultando na obtenção de amostras nanoestruturadas na forma de pó apresentando um bom controle morfológico, reprodutibilidade e controle estequiométrico. (KAKIHANA et al., 1998; SILVA et al., 2011)

Diferentes rotas de síntese tem sido aplicadas na síntese do composto SrTiO_3 puro e dopado como reação de estado sólido (TAGAWA; IGARASHI, 1987), sol-gel (PFAFF, 1993) e hidrotermal (ZHANG et al., 2004). Comparado a estes métodos de síntese, o método dos precursores poliméricos possui a vantagem de utilizar reagentes de relativo baixo custo, associado ao fato de que a síntese é realizada em temperaturas relativamente baixas quando comparada às temperaturas utilizadas, por exemplo, na síntese por reação de estado sólido (SILVA et al., 2007). Além disso, o método dos precursores poliméricos garante uma boa uniformidade na distribuição dos átomos na rede, resultando em nanopartículas apresentando um alto grau de aglomeração. (KAKIHANA et al., 1998)

Como ilustra a Figura 2, o método dos precursores poliméricos baseia-se na complexação de um cátion metálico através do seu aprisionamento pela ação de um agente quelante, por exemplo o ácido cítrico. Em seguida, é realizada uma reação de poliesterificação através da adição de um polihidroxi-álcool (geralmente o etilenoglicol) à solução, promovendo a polimerização do composto (CUSHING, KOLESNICHENKO; CONNOR, 2004)

3.1.1- Síntese do composto SrTiO_3

Para a síntese do composto SrTiO_3 foi utilizado o isopropóxido de titânio (IV) como precursor dos cátions de titânio. Como precursor dos cátions de estrôncio foi utilizado o carbonato de estrôncio (SrCO_3) para a síntese das amostras STM com $x = 0\%$, 0.5% , 1% , 2.5% , 5% e 10% . Também foram realizadas sínteses de amostras STM com $x = 0.5\%$ e 2.5% utilizando o nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) a fim de estudar a influência do precursor dos cátions de estrôncio nas propriedades do sistema STM.

A resina precursora formada foi então tratada termicamente em um forno convencional a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por quatro horas, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, para que ocorresse a pirólise do material, ou seja, a quebra e eliminação das cadeias orgânicas nas quais os cátions metálicos estão fracamente ligados. Após o processo de pirólise da resina, ocorre a formação do pó precursor que posteriormente foi calcinado em temperaturas mais elevadas, de forma a obter diferentes graus de cristalização das amostras, do estado amorfo ao cristalino.

A temperatura de calcinação pode variar de acordo com a composição da amostra. Diferentes estudos mostraram que a adição de dopantes aceitadores apresentam um efeito catalítico (SILVA et al., 2009) diminuindo a temperatura de cristalização, enquanto que dopantes doadores exercem um papel inibidor, retardando a temperatura de cristalização em relação a fase SrTiO_3 (ZOU et al., 2002). A Figura 3 ilustra o processo de formação da fase SrTiO_3 sintetizada através do método dos precursores poliméricos.

Figura 3: Esquema do processo de formação da fase SrTiO_3 através do método dos precursores poliméricos (FERNANDES, 2012)

3.1.2- Síntese das amostras de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ na forma de pó

Nesta seção serão apresentados os procedimentos adotados na síntese das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (denominada de STM) nanoestruturadas na forma de pó com $x = 0\%$, 0.5% , 1% , 2.5% , 5% e 10% através do método dos precursores poliméricos. Inicialmente, será descrita a preparação do citrato de titânio e a determinação através da técnica de gravimetria da concentração de TiO_2 na solução do citrato. Na Tabela 1 são apresentados os reagentes utilizados na síntese das amostras STM.

Tabela 1: Descrição dos reagentes utilizados na síntese das amostras STM na forma de pó

Reagentes	Formula Química	Pureza (%)	Fabricante
Isopropóxido de Titânio (IV)	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97,0	Alfa Aesar
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	99,9	Aldrich Chemistry
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,0	Alfa Aesar
Dióxido de Manganês	MnO_2	99,0	Alfa Aesar
Ácido Cítrico Anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	LabSynth
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5	LabSynth

3.1.2.1 - Preparação do citrato de titânio

O citrato de titânio foi utilizado como precursor dos cátions de titânio na síntese das amostras STM através do método dos precursores poliméricos. Para a preparação do citrato, o ácido cítrico (AC) foi dissolvido em água destilada, sob agitação térmica em aproximadamente 50 °C, seguida pela adição do isopropóxido de titânio (IV), mantendo a razão molar AC:Ti (AC:Metal) de 4:1. A temperatura foi então elevada até 100 °C para a evaporação da água, resultando em uma resina de coloração levemente amarelada, mantida sob agitação mecânica a temperatura ambiente de um dia para o outro. O citrato foi então filtrado e armazenado em um recipiente adequado.

3.1.2.2 - Gravimetria do citrato de titânio

Ao calcular a massa dos reagentes para a síntese do sistema STM, foi utilizado o valor do peso molecular do TiO_2 . Para determinar qual a massa de citrato de titânio equivalente à quantidade de TiO_2 necessária para a síntese, foi utilizada a técnica termogravimétrica para determinar a concentração de TiO_2 presente na solução do citrato de titânio.

Para a realização da termogravimetria, foi utilizado 1,5 g de citrato de titânio em um cadinho de platina que foi então levado a um forno convencional por duas horas a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Durante o tratamento térmico, os componentes do citrato de titânio são eliminados da solução, restando no cadinho de platina apenas o TiO_2 . A massa de TiO_2 foi então medida, sendo então possível determinar o valor da concentração em massa de TiO_2 por grama de citrato de titânio ($g_{\text{TiO}_2} / g_{\text{citrato}}$). O valor final da gravimetria utilizado na síntese foi obtido através da média aritmética de quatro destes procedimentos

É importante ressaltar a importância dessa etapa no processo de síntese, como por exemplo, utilizar cadinhos de platina para evitar a contaminação do citrato de titânio. Como são utilizadas pequenas massas de citrato para a gravimetria, a massa de TiO_2 no cadinho após a calcinação será ainda menor. Assim, pequenas quantidades de impurezas podem alterar o valor final da gravimetria.

3.1.3- Síntese da resina e do pó precursor do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Para a síntese do pó precursor das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, o ácido cítrico (AC) foi dissolvido em água destilada sob agitação mecânica a 50 °C, até ser obtida uma solução homogênea e transparente. Em seguida, o SrCO_3 ou o $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ foi adicionado em pequenas porções, sempre aguardando até a homogeneização da solução. A temperatura foi elevada a 80-90 °C para que ocorresse a complexação dos íons de estrôncio, formando então a resina precursora dos cátions de estrôncio utilizada na síntese das amostras STM.

Para a adição do manganês na rede do composto SrTiO_3 formando os compostos STM, foi utilizado como precursor o dióxido de manganês (MnO_2). O composto MnO_2 foi adicionado à resina contendo Sr mantendo a agitação mecânica e temperatura entre 80 e 90 °C até a solução tornar-se novamente homogênea.

O último precursor de cátion metálico adicionado à solução foi o citrato de titânio, que gerou uma coloração amarelada à solução. Para finalizar o processo de adição de reagentes, foi finalmente adicionado à solução o etilenoglicol (EG), na proporção em massa de AC:EG de 60:40. Em seguida, a temperatura foi elevada a 120 °C para a eliminação de parte da água e promoção da reação de polimerização, formando uma resina mais viscosa que a obtida anteriormente. A resina formada foi então levada ao forno convencional por quatro horas a 300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A amostra obtida foi macerada, tornando-a um pó mais fino e homogêneo, de coloração escura, denominado de pó precursor, que foi então submetida a tratamentos térmicos a 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C e 700 °C por 1h com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A Figura 4 apresenta um fluxograma das etapas da síntese das amostras STM através do método dos precursores poliméricos:

Figura 4: fluxograma ilustrando as etapas da síntese do composto STM através do método dos precursores poliméricos

3.2- Técnicas de Caracterização utilizadas na realização deste trabalho

É apresentada a seguir uma descrição resumida das técnicas de caracterização utilizadas no estudo das propriedades térmicas, estruturais e ópticas das amostras STM na forma de pó.

3.2.1- Análise Térmica – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

A fim de estudar o processo de decomposição das amostras na forma de pó submetidas ao tratamento a 300 °C, foi utilizada a técnica termogravimétrica (TG), que consiste na análise da perda percentual da massa inicial da amostra em função da temperatura. A partir das curvas de TG, é possível extrair a sua derivada (DTG), cuja análise permite uma melhor visualização dos eventos térmicos que ocorrem durante o aquecimento da amostra.

A técnica de Análise Térmica Diferencial (DTA), consiste na medida da diferença de temperatura entre a amostra e uma padrão de referência. A referência é escolhida de forma que esta não sofra nenhum evento térmico na faixa de temperatura escolhida, sendo então computada a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante o aquecimento simultâneo de ambas. Assim, a técnica de DTA permite determinar os eventos térmicos observados, que podem ser classificados como endotérmicos ou exotérmicos.

Neste trabalho, foi utilizada uma técnica simultânea de TG/DTA (Netzsch 409), com faixa de temperatura de 20 °C a 850 °C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min, fluxo de ar sintético de 30 ml/min e foi utilizado como referência uma amostra de alumina (Al_2O_3).

3.2.2- Difração de raios-x (DRX)

A técnica de difração de raios-x tem sido amplamente utilizada na caracterização estrutural de materiais na forma de pó, bulk ou filme. Esta técnica tem sido utilizada na determinação da cristalinidade de um material (amorfo ou cristalino), bem como na identificação das fases cristalinas presentes na amostra, através da análise da posição angular dos picos de difração, relacionados com as distâncias interatômicas através da Lei de Bragg.

Neste trabalho, as medidas de DRX foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando um difratômetro Rigaku Ultima IV, no modo varredura normal com ângulos de 20° a 80°, com passo de 0.02° e velocidade de varredura de 2°/min. A radiação utilizada foi a emissão K α do Cobre (CuK α , $\lambda=1.54$ Å), considerada ideal para esse tipo de medida de cristais inorgânicos com dimensões de cela unitária moderadas (AZAROFF, 1958), como o caso da fase SrTiO₃ ($a=3.905$ Å – JCPDS 35-0734).

Após obter padrão de raios-X das amostras, foram utilizadas informações sobre a estrutura cristalina dos compostos estudados disponíveis no banco de dados JCPDS 35-0734 para a fase SrTiO₃ e JCPDS 05-0418 para a fase SrCO₃. O tratamento dos dados foi realizado utilizando o programa computacional gráfico Origin® 8.0.

Em relação ao tamanho de cristalito, é possível estabelecer uma relação entre a dimensão média do cristalito e a largura dos picos de difração. Scherrer foi um dos pioneiros no estudo do alargamento dos picos de difração em função do tamanho dos cristalinos, descrita através da seguinte equação (AZAROFF, 1958),:

$$t_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Onde t_{hkl} indica o tamanho médio dos cristalitos calculado a partir dos picos de difração de uma família de planos (hkl) com posição angular θ e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada. O valor da constante adimensional multiplicativa K depende do arranjo experimental utilizado e da definição do tamanho médio t_{hkl} - como o formato dos cristalitos (AZAROFF, 1958). Neste trabalho utilizou-se o valor de $K=0,9$.

O parâmetro β na equação indica a largura a meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*), que representa o alargamento do pico de difração em unidades de θ (em radianos). O valor de β utilizado nos cálculos é dado pela correção de Warren, de forma a suprimir os efeitos causados pelo alargamento instrumental causado pelo equipamento (AZAROFF, 1958),:

$$\beta = \sqrt{B_{obs}^2 - b^2}$$

Onde B_{obs} corresponde a o valor da largura a meia altura do pico de difração obtido através de um ajuste do pico de maior intensidade do difratograma - utilizando

uma função PseudoVoigt do programa gráfico Origin® 8.0. O parâmetro b é obtido de forma análoga a partir de uma amostra de referência, no caso o silício na forma de pó.

3.2.3- Medidas de Fotoluminescência (PL)

As medidas de fotoluminescência das amostras STM na forma de pó foram realizadas no Grupo de Fotônica do IFSC-USP utilizando um laser de íons de Criptônio (Coherent Innova), com potência de saída de 300 mW. A amostra foi analisada para comprimentos de onda entre 350 nm e 850 nm utilizando um *laser* de comprimento de onda de 350 nm como excitação, com duração de pulso de 5 ms.

3.2.4- Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)

A técnica de XAS, ou XAFS (*X-Ray Absorption Fine Structure spectroscopy*), é uma ferramenta extremamente útil no estudo a nível molecular e atômico da estrutura local dos elementos constituintes de um material. O que torna a técnica de XAS muito versátil é a sua aplicação não apenas em amostras cristalinas mas também em materiais que não apresentam ordem de longo alcance, como materiais amorfos, vítreos, e até mesmo líquidos ou gases. O espectro de absorção de raios-X pode ser dividido em duas regiões, a região de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e a região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*), cuja análise permite respectivamente a determinação qualitativa da estrutura local e da simetria e do estado de oxidação dos átomos presentes na amostra analisada (BUNKER, 2010).

A grandeza física medida na técnica de XAFS é o coeficiente de absorção $\mu(E)$, que descreve como os raios-x incidentes são absorvidos em função da energia da radiação incidente. Em geral, o coeficiente de absorção tem seu valor diminuído com o aumento da energia ($\sim 1/E^3$), ou seja, os raios-x penetram mais no material com o aumento da energia. Entretanto, existem energias características de cada átomo dentro do material para as quais o coeficiente de absorção aumenta drasticamente, formando as chamadas bordas de absorção.

No processo de absorção dos raios-x, ocorre o fenômeno baseado no efeito fotoelétrico, onde os elétrons (denominados de fotoelétrons) do átomo são liberados de uma determinada camada eletrônica, sendo em seguida espalhados pelos átomos em torno do átomo absorvedor, gerando um processo de interferência entre as ondas

associadas aos fotoelétrons emitidos e os espalhados. A correta interpretação desses processos de interferência pode fornecer informações sobre a estrutura local, número de coordenação, distância média e desordem estrutural dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. A Figura 5 apresenta um espectro típico de absorção de raios-X, mostrando as regiões do espectro denominadas de XANES e EXAFS e as respectivas transições eletrônicas envolvidas em cada uma das regiões.

Figura 5: Espectro de absorção de raios-x na borda K do átomo de Selênio e as transições eletrônicas envolvidas nas diferentes regiões do espectro (FERNANDES, 2012)

É possível obter informações sobre a simetria local e estado de oxidação do átomo absorvedor através dos resultados da análise do espectro XANES (SILVA, 2009). A energia da borda de absorção do átomo absorvedor é dependente da sua

valência. Dessa forma, a borda de absorção é deslocada para maiores valores de energia conforme o aumento do estado de oxidação do átomo absorvedor.

A valência do átomo de manganês nas amostras STM foi avaliada a partir do deslocamento da borda de absorção dos espectros XANES das amostras e padrões de referências, em relação ao valor da borda de absorção do manganês metálico, utilizado como referência (ARCON; RAJIĆ; KODRE, 1999).

Foram também obtidos espectros XANES das amostras STM na forma de pó ($x=0\%$, 5% e 10%) na borda K do titânio para diferentes temperaturas de calcinação ($450 \sim 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$) de forma a investigar alterações nas intensidades dos picos presentes na pré-borda de absorção desses espectros, uma vez que estes estão relacionados a simetria local do titânio.

Neste trabalho, foram utilizadas como amostras de referência os compostos MnF_2 (+2), o Mn_2O_3 (+2/+3) e o MnO_2 (+4) utilizando os valores do deslocamento das suas respectivas bordas de absorção para a determinação do estado de oxidação das amostras cristalinas STM, em relação ao manganês metálico. As medidas de espectro XANES foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas-SP, na linha XAFS 2 – D08B no modo de transmissão na borda K do titânio ($E=4190 \text{ eV}$) e no modo de fluorescência na borda K do manganês ($E = 6540 \text{ eV}$).

3.2.5 - Caracterização Microestrutural – Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de investigar as propriedades morfológicas das amostras STM na forma de pó, foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras STM na forma de pó foram caracterizadas utilizando um microscópio eletrônico com fonte eletrostática (FEG – Field Emission Gun/ ZEISS). As imagens foram realizadas nas dependências do LIEC – UFSCAR no modo de varredura operando a 8 keV .

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

4.1 Propriedades Térmicas

4.1.1 – Termogravimetria (TG)

A Figura 6 apresenta as curvas de TG das amostras STM na forma de pó obtidas após o processo de pirolise das resinas a 300 °C por 4h. A análise das curvas de TG mostra que, a partir de uma temperatura denominada (T_f), não é mais observada uma perda significativa de massa. A Tabela 2 apresenta os valores de T_f e o percentual de perda de massa total ocorrido no processo.

Os dados apresentados na Tabela 2 mostram que a adição do manganês na rede da fase ST causa um aumento no valor de T_f de 690 °C para 780 °C nas amostras STM sintetizadas utilizando o carbonato de estrôncio. No caso das amostras sintetizadas utilizando o precursor nitrato de estrôncio, observou-se que a adição do manganês alterou o valor de T_f para 670 °C na amostra $x = 0.5\%$ e para 820 °C na amostra $x = 2.5\%$. Um comportamento similar foi observado por Souza (SOUZA et al., 2005) e Mesquita (MESQUITA et al., 2007) ao realizarem estudos sobre os compostos $Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$ e $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ respectivamente.

Figura 6: Curvas de TG das amostras STM.

Tabela 2: Percentual de perda de massa entre a temperatura ambiente e T_f e temperatura na qual não ocorre mais perda de massa nas amostras STM na forma de pó. * Amostra preparada utilizando nitrato de estrôncio

x (%)	Percentual de perda de massa (%)	T_f (°C)
0	36	690
0,5	52	780
0,5 *	47	670
1,0	52	775
2,5	52	775
2,5 *	44	820
5,0	45	750
10,0	48	755

A mudança na inclinação das curvas de TG indica que a amostra passou por diferentes eventos térmicos durante o aquecimento como eliminação de água, decomposição do material orgânico, oxidação e cristalização (LEITE et al., 1995; BERNARDI et al., 2007). Através da derivada das curvas TG (DTG), é possível determinar o início e o término dos diferentes eventos térmicos que ocorreram no processo de aquecimento (PELISSARI, 2012), possibilitando a identificação das diferentes etapas do processo de decomposição das amostras. As curvas de DTG das amostras STM na forma de pó são apresentadas na Figura 7.

Os eventos térmicos em cada faixa de temperatura foram identificados através das curvas de DTG e associados aos diferentes processos anteriormente citados de acordo com estudos anteriormente realizados sobre a decomposição térmica de resinas precursoras de SrTiO_3 (CHO; JOHNSON; CONDRATE, 1990; LEITE et al., 1995), BaTiO_3 (DURAN et al., 2001), $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BERNARDI et al., 2007), $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ (SOUZA et al., 2005), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (MESQUITA et al., 2007) e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (SILVA et al., 2009).

De acordo com esses trabalhos, entre 25 e 250 °C ocorre a eliminação da água presente na amostra e a quebra da ligação de grupo carboxílicos unidentados, correspondendo à reação de poliesterificação (FERNANDES, 2012). A segunda etapa de decomposição térmica que ocorre entre 250 e 550 °C foi associada decomposição e combustão de outras espécies orgânicas bem como à oxidação dos cátions (SILVA, 2009). Entre 550 e 700 °C ocorre a eliminação e decomposição das carboxilas ligadas aos metais com a formação da fase cristalina SrTiO_3 (FERNANDES, 2012).

Figura 7: Curvas de DTG das amostras precursoras amorfas de STM na forma de pó.

A Tabela 3 apresenta os valores da perda percentual de massa das amostras precursoras STM na forma de pó obtidos a partir da análise das curvas termogravimétricas.

Tabela 3: Percentual de perda de massa em cada evento térmico das amostras STM na forma de pó obtidos a partir das Figuras 6 e 7. * Amostras sintetizadas utilizando nitrato de estrôncio.

x (% Mn)	Perda de água (%) (25-250 °C)	Decomposição /Oxidação (%) 250 – 550 °C	Decomposição do CO₂ residual/Formação de fase (%) 550 – 700 °C	Perda total de massa (%) 25 – T_f
0	7	11	18	36
0.5	7	17	19	52
0.5*	6	22	22	47
1.0	9	17	18	52
2.5	8	17	19	52
2.5*	8	18	18	44
5.0	8	12	20	46
10.0	7	16	20	48

4.1.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Figura 8 apresenta as curvas de DTA das amostras STM na forma de pó. Os picos exotérmicos são relacionados à decomposição de CO₂ e ao início do processo de formação da fase cristalina entre 450 °C e 550 °C (PELISSARI, 2012). A diferença no formato das curvas é devido à mudança nas intensidades relativas entre os picos exotérmicos, indicando a influência da adição do íon Mn no processo de cristalização, que pode afetar a polimerização ou pirólise durante a síntese através do método dos precursores poliméricos (SOUZA et al., 2005; SILVA, 2009).

Figura 8: Curvas de DTA das amostras STM na forma de pó.

4.2 – Propriedades Estruturais

4.2.1 – Difração de Raios – X

Conforme destacado anteriormente, as resinas precursoras foram tratadas termicamente em um forno convencional a 300 °C por 4h com taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min a fim de promover a pirólise do material, formando o pó precursor das amostras STM. O pó precursor, inicialmente em um estado amorfo, foi então calcinado em diferentes temperaturas com o objetivo de obter amostras STM com diferentes graus de cristalização. A Figura 9 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras STM na forma de pó calcinadas em diferentes temperaturas com os picos de difração indexados à estrutura cristalina da fase SrTiO_3 (JCPDS 35-0734).

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 9 mostra que o processo de cristalização das amostras STM tem início por volta de 550 °C em amostras tratadas por 1h, independentemente da quantidade de Mn. Observa-se também a presença de picos de difração de menor intensidade que foram indexados à fase carbonato de estrôncio (SrTiO_3 – JCPDS 05-0418).

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

(h)

Figura 9: Difratomogramas de raios-X das amostras STM na forma de pó obtidas em diferentes temperaturas de calcinação (a) $x=0\%$, (b) $x=0.5\%$, (c) $x=1\%$, (d) $x=2.5\%$, (e) $x=5\%$, (f) $x=10\%$, (g) $x=0.5\%$ (N) e (h) $x=2.5\%$ (N)

A Figura 10 apresenta os difratogramas das amostras STM na forma de pó tratadas termicamente a 700 °C por 1h. Observa-se que a amostra $x = 0.5\%$ sintetizada utilizando o nitrato de estrôncio não apresenta picos associados à fase carbonato de estrôncio quando comparada com a síntese utilizando o carbonato de estrôncio, enquanto que esse efeito não é evidenciado nas amostras $x = 2.5\%$.

Ao estudar a quantidade residual de SrCO_3 em amostras de SrTiO_3 dopadas com ferro através de medidas de espectro infravermelho, Silva concluiu que a presença da fase carbonato estaria vinculada ao processo de síntese do método dos precursores poliméricos (SILVA, 2009).

Figura 10: Difractogramas de raios-X das amostras STM na forma de pó calcinadas a 700°C por 1h.

A influência da substituição do titânio pelo íon manganês no parâmetro de rede e no tamanho de cristalito foi realizada através da análise do pico de difração de maior intensidade. A Tabela 4 apresenta o valor do parâmetro de rede e do tamanho médio de cristalito das amostras cristalinas STM na forma de pó, calcinadas a 700°C por 1h. O parâmetro de rede e o tamanho médio de cristalito foram calculados utilizando respectivamente a Lei de Bragg e a equação de Scherrer.

Tabela 4: Parâmetro de rede e tamanho de cristalito das amostras STM na forma de pó calcinadas a 700 °C por 1h. * Amostras sintetizadas utilizando nitrato de estrôncio.

	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristalito (nm)
x=0%	3.9	26
x=0.5%	3.9	21
x=0.5% *	3,9	23
x=1.0%	3.8	25
x=2.5%	3.9	28
x=2.5% *	3.9	26
x=5.0%	3.8	25
x=10.0%	3.8	25

A Figura 11 mostra a variação do parâmetro de rede e do tamanho médio de cristalito em função da concentração em mol de Mn adicionado à rede do STO.

Figura 11: Variação do parâmetro de rede e do tamanho médio de cristalito das amostras STM na forma de pó tratadas a 700 °C durante 1h.

Os valores do parâmetro de rede e do tamanho de cristalito estão em bom acordo com os encontrados na literatura (TKACH; VILARINHO; KHOLKIN et al., 2004; SILVA et al., 2009). Observa-se uma diminuição do valor do parâmetro de rede com o aumento da concentração de Mn nas amostras STM enquanto o valor do tamanho de cristalito permanece praticamente constante. A diminuição do parâmetro de rede pode ser explicada pela análise dos valores dos raios iônicos do titânio e manganês, $r(\text{Ti}^{+4}) = 0.605 \text{ \AA}$ e $r(\text{Mn}^{+4}) = 0.46 \text{ \AA}$. Assim, dentro da faixa de concentração estudada, a diminuição do parâmetro de rede indica que os íons de Mn substituem o átomo de titânio na rede da fase SrTiO_3 .

4.2.2 – Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 12 apresenta uma micrografia da amostra STM x=0.5% tratada termicamente a 550 °C por 1h em forno convencional. A imagem mostra um alto grau de aglomeração das nanopartículas, bem como uma não uniformidade no tamanho médio das partículas.

Figura 12: Imagem FEG da amostra STM x = 0.5% na forma de pó tratada termicamente a 550 °C por 1h

Estudos sobre a sinterização de óxidos policationicos sintetizados através do método dos precursores polimericos sugerem que o processo de calcinação é controlado pela difusão das partículas na superfície e pelo empescoamento entre as nanopartículas, favorecendo o crescimento dos grãos (LEITE et al., 1997).

A modificação da atmosfera utilizada no tratamento térmico das amostras precursoras pode alterar o grau de aglomeração bem como tamanho das nanopartículas (FERNANDES, 2012). Ao utilizar atmosfera inerte (N_2) no tratamento térmico, as espécies orgânicas presentes nas amostras encapsulam as nanopartículas do material, ao invés de serem eliminadas durante o aquecimento. Tratamentos térmicos posteriores utilizando atmosfera redutora (O_2) eliminam o

material orgânico sem que ocorra o coalescimento das nanopartículas, resultando em amostras na forma de pó com baixo grau de aglomeração (XIE et al., 2005).

A Figura 13 apresenta uma imagem FEG de amostra STM x = 0.5% onde a pirólise da resina precursora foi realizada com atmosfera inerte com fluxo de N₂ a 300 °C por 4h, o pó precursor passou por um tratamento térmico posterior a 700 °C por 2h em fluxo de N₂, finalizando com um tratamento térmico em atmosfera redutora com fluxo de O₂ a 550 °C por 1h. É possível observar a maior uniformidade no formato e tamanho das nanopartículas obtidas. Um resultado similar foi obtido por Silva e colaboradores (SILVA et al., 2011) ao realizar estudos sobre a influencia da atmosfera de tratamento térmico em amostras de SrTiO₃ sintetizadas através do método dos precursores poliméricos

Figura 13: Imagem FEG da amostra STM x=0.5% na forma de pó tratada termicamente em atmosfera inerte (N₂) seguida de um tratamento em uma atmosfera rica em O₂.

4.2.3 – Espectroscopia de absorção de raios – X (XAS)

O espectro de absorção de raios-X na borda K do Ti e do Mn das amostras STM foi coletado com a finalidade de estudar as propriedades estruturais de curto alcance bem como o estado de oxidação dos átomos de Ti e Mn nas amostras STM ($x = 0\%$, 5% e 10%) calcinadas em diferentes temperaturas.

A análise dos espectros XANES apresentados nas Figuras 14 a 16 mostra que a intensidade do pico denominado de A presente na região da pré-borda diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação das amostras STM. De acordo com a literatura, a intensidade da transição A está relacionada com o grau de distorção do átomo de titânio no octaedro TiO_6 . (VEDRINSKII et al., 1998) No caso dos compostos titanatos cristalinos como CaTiO_3 , EuTiO_3 e SrTiO_3 , a intensidade desta transição é menos acentuada em razão do átomo de titânio estar presente em uma estrutura centrossimétrica, ou seja, octaedros TiO_6 não distorcidos ou apresentando um baixo grau de distorção. Em contrapartida, a transição A torna-se mais pronunciada para compostos que possuem estrutura com menor grau de simetria local como, BaTiO_3 , PbTiO_3 , onde o octaedro TiO_6 apresenta uma distorção tetragonal (VEDRINSKII et al., 1998).

Baseado nesta interpretação em relação ao pré-pico A, é possível atribuir qualitativamente a diminuição da intensidade da transição A na região da pré-borda de absorção à um aumento da quantidade de unidades TiO_6 e a uma diminuição da quantidade de unidades TiO_5 à medida que a temperatura de calcinação aumenta. Na temperatura de 700°C , somente observa-se unidades TiO_6 .

Figura 14: (a) Espectro XANES e (b) região da pré-borda das amostras SrTiO_3 submetidas a diferentes temperaturas de calcinação.

Figura 15: (a) Espectro XANES e (b) região da pré-borda da amostra $x=5\%$ submetida a diferentes temperaturas de calcinação.

Figura 16: (a) Espectro XANES e (b) região da pré-borda da amostra $x=10\%$ submetida a diferentes temperaturas de calcinação

A Figura 17 apresenta o espectro XANES na borda K do Ti das amostras STM com $x = 0\%$, 5% e 10% tratadas termicamente a 700 °C durante 1h. A análise dos espectros XANES apresentados na figura 16 mostra que a adição de Mn não está afetando de maneira significativa a ordem local ao redor do átomo de titânio nas amostras tratadas a 700 °C a medida que a quantidade de Mn aumenta.

Figura 17: (a) Espectro XANES e (b) região da pré borda das amostras STM $x=0\%$, 5% e 10% tratadas termicamente a 700 °C por 1h.

A Figura 18 apresenta o espectro XANES das amostras STM com $x = 0\%$, 5% e 10% tratadas termicamente a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora. A intensidade de transição A na região da pré-borda de absorção é característica da presença de uma mistura de unidades estruturais $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$.

Figura 18: (a) Espectro XANES e (b) região da pré-borda das amostras STM $x = 0\%$, 5% e 10% calcinadas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h.

Com o objetivo de identificar o estado de oxidação do íon manganês presente nas amostras STM, espectros XANES na borda K do manganês foram coletados no modo de fluorescência e são apresentados na Figura 19.

Utilizando o método descrito na seção III.2.4, foi possível obter informações sobre o estado de oxidação dos íons manganês. O resultado obtido a partir dos espectros XANES apresentados na Figura 19 juntamente com a análise dos espectros XANES das amostras utilizadas como referências (MnF_2 , Mn_2O_3 , MnO_2) são apresentados na Figura 20 e na Tabela 5.

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que os valores do estado de oxidação dos íons Mn variam entre $+3.4$ e $+3.7$, indicando que defeitos são criados devido à compensação de cargas, uma vez que os íons Mn estão substituindo os íons Ti^{4+} da rede do SrTiO_3 , gerando assim um desequilíbrio de cargas e a formação de vacâncias de oxigênio (SILVA, 2009).

Figura 19: Espectros XANES na borda K do Mn das amostras STM contendo $x=1\%$, 2.5, 5% e 10% de Mn tratadas termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h

Figura 20: Variação do estado de oxidação dos íons Mn das amostras STM com $x=1\%$, $2,5\%$, 5% e 10% . Na figura são também apresentados os estados de oxidação das amostras utilizadas como referência.

Tabela 5: Estado de oxidação dos íons Mn nas amostras STM em função da quantidade de íons Mn adicionada a fase SrTiO_3

x (%)	Estado de oxidação
1.0	3.4
2.5	3.7
5.0	3.5
10.0	3.5

4.3 – Propriedades Ópticas

4.3.1 - Fotoluminescência

A Figura 21 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL) das amostras STM com (a) $x = 0\%$, (b) 0.5% (c) 1% , (d) 2.5% , (e) 5% e (f) 10% em função da temperatura de calcinação.

O perfil de emissão PL das amostras STM é típico de um processo de relaxação envolvendo níveis eletrônicos criados na região da banda proibida de energias do material, relacionados à desordem estrutural das amostras analisadas, dando origem a bandas largas de emissão (LONGO et al., 2008). Neste caso, o grau de desordem está relacionado a existência de unidades estruturais TiO_5 e TiO_6 , conforme os resultados de medidas do espectro XANES na borda K do átomo de titânio.

Com o aumento da temperatura de calcinação, aumenta também o número de átomos de Ti hexacoordenados (TiO_6), as amostras STM tornam-se mais ordenadas estruturalmente, resultando na diminuição da intensidade PL a temperatura ambiente, em bom acordo com resultados observados em outros sistemas de estrutura perovskita (SOLEDADE et al., 2002; SILVA et al., 2011).

O comprimento de onda do máximo de intensidade PL pode fornecer informações do tipo de defeito associado àquela emissão (LONGO et al., 2008). A substituição do Ti pelo Mn na rede do SrTiO_3 leva a criação de diferentes configurações de defeitos eletrônicos com mesma carga elétrica, devido à valência variável do Mn (KVYATKOVSKII, 2011). Emissões PL centradas em 610 nm (verde-amarelo) são associadas à defeitos criados na banda de energias proibidas do material, compostos principalmente por unidades $[\text{TiO}_5 \cdot \text{Vo}^{\bullet\bullet}]$ e $[\text{SrO}_{11} \cdot \text{Vo}^{\bullet\bullet}]$ no material, relacionados à desordem estrutural do SrTiO_3 (LONGO et al., 2008).

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 21: Intensidade fotoluminescente das amostras STM com (a) $x = 0\%$, (b) $x = 0.5\%$, (c) $x = 1\%$, (d) $x = 2.5\%$, (e) $x = 5\%$, (f) $x = 10\%$, (g) $x = 0.5\%$ (nitrato) e (h) $x = 2.5\%$ (nitrato) calcinadas em diferentes temperaturas.

A Figura 22 apresenta o espectro de PL das amostras STM com $x = 0\%$, 0.5% , 1% , 2.5% , 5% e 10% tratadas termicamente a 500 °C por 1h, que de acordo com as medidas de DRX, encontram-se no estado amorfo. A adição do manganês aumentou a intensidade PL das amostras STM $x = 0.5\%$ e 1% em relação à amostra ST. Para as amostras $x = 2.5\%$, 5% e 10% , observa-se a diminuição da intensidade PL em relação à amostra ST e em relação as amostras STM $x = 0.5\%$ e 1% .

Como foi destacado anteriormente, a variação da intensidade fotoluminescente no caso de amostras de estrutura perovskita do tipo ABO_3 em seu estado amorfo tem sido atribuída a existência de unidades TiO_5 e TiO_6 dando origem a uma estrutura localmente desordenada, o que daria origem a estados intermediários na região de *band gap* do material, responsáveis pela fotoluminescência a temperatura ambiente do $SrTiO_3$ (LONGO et al., 2008).

A comparação do espectro XANES das amostras tratadas a 500 °C por 1h (Figura 18) em função da quantidade de Mn mostrou que a intensidade da transição A nas amostras STM com $x = 1\%$, 2.5% , 5% e 10% não sofreu alterações significativas com relação à amostra $x = 0\%$, indicando que o aumento da concentração de manganês não estaria causando modificações na simetria local do átomo de titânio, ou seja, o número de unidades TiO_5 e TiO_6 permaneceu praticamente constante. Desta forma, a diminuição da intensidade fotoluminescente a medida que a quantidade de Mn aumenta não pode ser atribuída a uma mudança no grau de desordem na simetria local do átomo de titânio.

Medidas do espectro XANES das amostras STM na borda K do átomo de Mn mostraram que o estado de oxidação do íon Mn não é afetado de forma significativa pelo aumento de quantidade de Mn. Desta forma, a variação da intensidade PL nas amostras tratadas a 500 °C por uma hora não pode ser atribuída a mudança de valência dos íons Mn.

Ao estudar a fotoluminescência de amostras de SrTiO_3 dopadas com ferro, Silva (SILVA, 2013) também observou a diminuição da emissão PL com o aumento da concentração de dopante. De acordo com Silva, a adição de ferro promove a formação de vacâncias de oxigênio no material, que atuam como armadilhas de elétrons na forma de defeitos, reduzindo a emissão PL. No caso das amostras STM, observa-se inicialmente um aumento da intensidade fotoluminescente para composições com no máximo $x = 1\%$ de Mn e uma posterior diminuição da intensidade para amostras com quantidades superiores de Mn. Desta forma, os resultados podem ser somente parcialmente explicados pelo surgimento de defeitos que agiriam de forma negativa sobre a intensidade PL das amostras STM.

Figura 22: Intensidade fotoluminescente das amostras STM com $x = 0\%$, 0.5% , 1% , 2.5% , 5% e 10% tratadas termicamente a 500 °C por 1h.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

Neste trabalho, amostras nanoestruturadas na forma de pó do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ com $x = 0\%$, 0.5% , 1% , 2.5% , 5% e 10% foram sintetizadas através dos métodos dos precursores poliméricos. Os resultados de DRX mostraram que o manganês foi incorporado na rede do ST, dentro do limite de solubilidade estudado, causando uma diminuição no valor do parâmetro de rede que foi associado à diferença entre o raio iônico do manganês e do titânio. A análise térmica das resinas precursoras STM mostrou que o processo de cristalização é dividido em três etapas principais: perda de água entre $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $250\text{ }^\circ\text{C}$, decomposição e oxidação entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ e $550\text{ }^\circ\text{C}$ e formação de fase com decomposição do material orgânico residual entre $550\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Medidas de espectro XANES no modo transmissão na borda K do Ti das amostras STM calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ indicaram a existência de unidades estruturais $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$, criando defeitos no *band-gap* do material, responsáveis pela emissão fotoluminescente a temperatura ambiente.

A análise dos espectros XANES obtidos no modo de fluorescência na borda K do Mn das amostras STM forneceu informações acerca do estado de oxidação do manganês incorporado na rede do SrTiO_3 . Os resultados mostraram que os valores do estado de oxidação do manganês variam entre $+3.4$ e $+3.7$, indicando que defeitos são criados devido à compensação das cargas.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência das amostras STM com $x = 0\%$, 0.5% , 1% , 2.5% , 5% e 10% tratadas termicamente durante 1h a $450\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$, $550\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$. A análise dos resultados mostrou que a emissão fotoluminescente é mais acentuada nas amostras $x = 0.5\%$ e 1% calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, com banda de emissão centrada em torno de 600 nm .

Nas amostras tratadas termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1h que se encontram no estado amorfo de acordo com os dados de DRX a quantidade de unidades TiO_5 e TiO_6 não varia com o aumento da quantidade de Mn. Assim, a mudança de intensidade fotoluminescente não pode ser neste caso atribuída a uma mudança no grau de desordem no sítio do titânio. Desta forma, em relação ao composto ST, como o manganês substitui os íons Ti^{+4} , o desequilíbrio de cargas leva à criação de vacâncias de oxigênio, agindo desta forma positivamente na PL nas amostras $x = 0.5\%$ e 1% e “negativamente” nas amostras $x = 2.5\%$, 5% e 10% .

REFERÊNCIAS

- 1) ARCON, I.; RAJIĆ, N.; KODRE, A. EXAFS and XANES study of the incorporation of Mn cations into a chabazite-like AIPO molecular sieve. **Journal of synchrotron radiation**, v. 6, n. Pt 3, p. 460–1, 1999. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15263345>>. Acesso em: 30/1/2014.
- 2) BÄUERLE, D.; LEHRKANZEL. Structural phase transitions in semiconducting SrTiO₃. **Solid State Communications**, v. 27, n. 1, p. 3–6, 1978.
- 3) BERNARDI, M. I. B.; ANTONELLI, E.; LOUREN, A. B.; et al. BaTi_{1-x}O₃ NANOPOWDERS PREPARED BY THE MODIFIED PECHINI METHOD. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 725–730, 2007.
- 4) BUNKER, G. **Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. 2010.
- 5) CHO, S. G.; JOHNSON, P. F.; CONDRATE, R. A. Thermal decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 11, p. 4738–4744, 1990. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01129934>>. .
- 6) CHOUDHURY, D.; MUKHERJEE, S.; MANDAL, P.; et al. Tuning of dielectric properties and magnetism of SrTiO₃ by site-specific doping of Mn. **Physical Review B**, v. 84, n. 12, p. 125124, 2011. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.125124>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 7) CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; CONNOR, C. J. O. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 1385, n. 504, p. 3892–9346, 2004.
- 8) DURAN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; GUTIERREZ, D.; MOURE, C. Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors. **Solid State Ionics**, v. 141-142, 2001.
- 9) ELLIOT, J.; LON-, P. R. S.; HOSIER, W. R.; AMBLER, E. DEPENDENCE OF THE SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURE. **Physical Review Letters**, v. 14, n. 9, p. 305–307, 1965.
- 10) FERNANDES, A. **Síntese e caracterização do composto SrTi_{1-x}Nb_xO₃ nanoestruturado**, 2012.
- 11) GRABNER, L. Photoluminescence in SrTiO₃. **Physical Review**, v. 177, n. 1964, 1969.
- 12) GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO₃. **Chemical Physics Letters**, v. 493, n. 1-3, p. 141–146, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261410007025>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 13) HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990. American Chemical Society. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>>. .
- 14) HU, Y.; TAN, O. K.; PAN, J. S.; HUANG, H.; CAO, W. The effects of annealing temperature on the sensing properties of low temperature nano-sized SrTiO₃ oxygen gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 108, n. 1-2, p. 244–249, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400504007865>>. Acesso em: 11/12/2013.

- 15) HWANG, H. Y. Perovskites - Oxygen vacancies shine blue. **Nature materials**, v. 4, n. November, p. 803–804, 2005.
- 16) KAKIHANA, M.; OKUBO, T.; ARIMA, M.; et al. Polymerized Complex Route to the Synthesis of Pure SrTiO₃ at Reduced Temperatures: Implication for Formation of Sr-Ti Heterometallic Citric Acid Complex. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 109, n. 12, p. 95–109, 1998.
- 17) KAN, D.; TERASHIMA, T.; KANDA, R.; et al. Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃. **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p. 816–819, 2005. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat1498>>. Acesso em: 10/2/2014.
- 18) KLEEMANN, W.; SHVARTSMAN, V. V.; BEDANTA, S.; et al. (Sr,Mn)TiO₃ —a magnetoelectrically coupled multiglass. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 43, p. 434216, 2008. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=43/a=434216?key=crossref.bcc38f926d8fcaeb25271e98d6e1e174>>. Acesso em: 20/3/2014.
- 19) KOONCE, C. S. Superconducting Transition Temperatures Semiconducting SrTiO₃. **Physical Review**, v. 163, n. 2, 1967.
- 20) KUYATKOVSKII, O. E. Local symmetry breaking for negatively charged impurity centers in SrTi_{1-x}Mn_xO₃. **Crystallography Reports**, v. 56, n. 1, p. 3–8, 2011. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S1063774511010160>>. Acesso em: 21/2/2014.
- 21) L. AZAROFF, M. B. **The Powder Method in X-Ray Crystallography-McGraw-Hill.pdf**. 1958.
- 22) LEBEDEV, A. I.; SLUCHINSKAYA, I. A.; ERKO, A.; KOZLOVSKII, V. F. Direct evidence for off-centering of Mn impurity in SrTiO₃. **JETP Letters**, v. 89, n. 9, p. 457–460, 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S0021364009090070>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 23) LEITE, E. R.; NOBRE, M. A. L.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E. Particle Growth during Calcination of Polycation Oxides Synthesized by the Polymeric Precursors Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 191694, p. 2647–2657, 1997.
- 24) LEITE, R.; SOUSA, C. M. G.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃ ;: Part I . Characteristics of the Polymeric Precursors and their Thermal Decomposition. **Ceramics International**, v. 21, p. 143–152, 1995.
- 25) LI, C.; SOH, K. C. K.; WU, P. Formability of ABO₃ perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 372, n. 1-2, p. 40–48, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369707007226>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 26) LONGO, V. M.; FIGUEIREDO, A. T. DE; LÁZARO, S. DE; et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 023515, 2008. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v104/i2/p023515/s1&Agg=doi>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 27) MESQUITA, A. **Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O₃ (R=La, Ba)**, 2011. Universidade de São Paulo.

- 28) MESQUITA, A.; BERNARDI, M. I. B.; MAIA, L. J. Q.; MASTELARO, V. R. Synthesis and characterization of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ nanocrystalline powders. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 747–751, 2007.
- 29) MEYER, R.; WASER, R. Resistive donor-doped SrTiO_3 sensors: I, basic model for a fast sensor response. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 101, n. 3, p. 335–345, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400504001534>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 30) ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; et al. Origin of photoluminescence in SrTiO_3 : a combined experimental and theoretical study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 11, p. 3879–3885, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459604004244>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 31) PELISSARI, P. I. B. G. B. **Síntese e Caracterização de filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturados aplicados como sensor de gás ozônio**, 2012.
- 32) PFAFF, G. Sol-Gel Synthesis of Strontium Titanate Powders of Various Compositions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 721–724, 1993.
- 33) PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; et al. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO_3 . **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 77, n. 1, p. 81–85, 2003. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00339-002-1916-4>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 34) PIZANI, P. S.; BASSO, H. C.; LANCIOTTI, F.; et al. Visible photoluminescence in amorphous ABO_3 perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 2, p. 253, 2002. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v81/i2/p253/s1&Agg=doi>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 35) PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; et al. Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 6, p. 824, 2000. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v77/i6/p824/s1&Agg=doi>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 36) PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; et al. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO_3 thin films obtained by chemical solution deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, p. 598–602, 2002.
- 37) RODRIGUES, R. P.; CHANG, H.; ELLIS, D. E.; DRAVID, V. P. Electronic Structure of Pristine and Solute-Incorporated SrTiO_3 : II, Grain-Boundary Geometry and Acceptor Doping. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 9, p. 2385–2390, 1999.
- 38) SHVARTSMAN, V.; BEDANTA, S.; BORISOV, P.; et al. $(\text{Sr},\text{Mn})\text{TiO}_3$: A Magnetoelectric Multiglass. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 16, p. 165704, 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.165704>>. Acesso em: 20/3/2014.
- 39) SILVA, L. F.; BERNARDI, M. I. B.; MAIA, L. J. Q.; FRIGO, G. J. M.; MASTELARO, V. R. Synthesis and thermal decomposition of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$) powders obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 173–177, 2009.

- Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-009-0241-y>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 40) SILVA, L. F. DA. **Síntese e caracterização do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturado**, 2009.
 - 41) SILVA, L. F. DA. **Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotermal assistido por microondas**, 2013. Universidade de São Paulo.
 - 42) SILVA, L. F. DA; AVANSI, W.; MOREIRA, M. L.; et al. Relationship between Crystal Shape, Photoluminescence, and Local Structure in SrTiO_3 Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1–6, 2012. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/890397/>>. Acesso em: 11/12/2013.
 - 43) SILVA, L. F. DA; BERNARDI, M. I. B.; MAIA, L. J. Q.; FRIGO, G. J. M.; MASTELARO, V. R. Synthesis and thermal decomposition of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.1$) powders obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 173–177, 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-009-0241-y>>. Acesso em: 11/12/2013.
 - 44) SILVA, L. F. DA; MAIA, L. J. Q.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRÉS, J. A.; MASTELARO, V. R. An improved method for preparation of SrTiO_3 nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1-2, p. 168–173, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058410007261>>. Acesso em: 11/12/2013.
 - 45) SILVA, M. R. S.; SOLEDADE, L. E. B.; LIMA, S. J. G.; et al. Influence of processing conditions on the thermal decomposition of SrTiO_3 precursors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 731–735, 2007.
 - 46) SOLEDADE, L. E. B. **Fotoluminescência de SrTiO_3 Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
 - 47) SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; et al. Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO_3 - the influence of acceptor-type dopants. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 632, p. 629–632, 2002.
 - 48) SOUZA, M. A. F. DE; CANDEIA, R. A.; SOUZA, S. C.; et al. Synthesis and characterization of $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$ obtained by the polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 59, n. 5, p. 549–553, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X04007244>>. Acesso em: 11/12/2013.
 - 49) TAGAWA, H.; IGARASHI, K. Reaction of Strontium Sulfate with Anatase and Rutile below and above the phase transition temperature of Strontium Sulfate. **Thermochimica Acta**, v. 119, p. 347–356, 1987.
 - 50) TKACH, A.; VILARINHO, P. M.; KHOLKIN, A. Structural and Dielectric Properties of Mn-Doped Strontium Titanate Ceramics. **Ferroelectrics**, v. 304, n. 1, p. 87–90, 2004. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00150190490454620>>. Acesso em: 11/4/2014.
 - 51) TKACH, A.; VILARINHO, P. M.; KHOLKIN, A. L. Structure–microstructure–dielectric tunability relationship in Mn-doped strontium titanate ceramics. **Acta Materialia**, v. 53, n. 19, p. 5061–5069, 2005. Disponível em:

- <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645405004313>>. Acesso em: 11/12/2013.
- 52) VEDRINSKII, R. V.; KRAIZMAN, V. L.; NOVAKOVICH, A. A.; DEMEKHIN, V.; URAZHDIN, S. V. Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 10, p. 9561 – 9580, 1998.
 - 53) VERMA, A. S.; JINDAL, V. K. Lattice constant of cubic perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1-2, p. 514–518, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838809011578>>. Acesso em: 11/12/2013.
 - 54) XIE, G.-Q.; LUO, M.-F.; HE, M.; et al. An improved method for preparation of Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_Y solid solutions with nanoparticles smaller than 10 nm. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 3, p. 471–478, 2005. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11051-005-9052-7>>. Acesso em: 27/6/2014.
 - 55) YANG, C.; LIU, T.; CHENG, Z.; GAN, H.; CHEN, J. Study on Mn-doped SrTiO₃ with first principle calculation. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 5, p. 844–848, 2012. Elsevier. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452611012130>>. Acesso em: 11/12/2013.
 - 56) ZANETTI, S. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R. Microstructure and phase evolution of SrTiO₃ thin films on Si prepared by the use of polymeric precursors. **Materials Letters**, v. 31, n. 3-6, p. 173–178, 1997.
 - 57) ZHANG, S.; LIU, J.; HAN, Y.; CHEN, B.; LI, X. Formation mechanisms of SrTiO₃ nanoparticles under hydrothermal conditions. **Materials Science and Engineering: B**, v. 110, n. 1, p. 11–17, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092151070400056X>>. Acesso em: 4/3/2014.
 - 58) ZHOU, X.; SHI, J.; LI, C. Effect of Metal Doping on Electronic Structure and Visible Light Absorption of SrTiO₃ and NaTaO₃ (Metal = Mn, Fe, and Co). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 16, p. 8305–8311, 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp200022x>>. .
 - 59) ZOU, Q.; RUDA, H.; YACOBI, B. G.; FARRELL, M. Microstructural characterization of donor-doped lead zirconate titanate films prepared by sol – gel processing. **Thin Solid Films**, v. 402, p. 65–70, 2002.